

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3524762号
(P3524762)

(45) 発行日 平成16年5月10日 (2004. 5. 10)

(24) 登録日 平成16年2月20日 (2004. 2. 20)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|------|--------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 |
| 4/02 | | 4/02 C |
| 10/40 | | 10/40 Z |

請求項の数 3 (全 7 頁)

| | | | |
|-----------|--------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-92734 | (73) 特許権者 | 000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 |
| (22) 出願日 | 平成10年3月19日 (1998. 3. 19) | (72) 発明者 | 砂川 拓也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 |
| (65) 公開番号 | 特開平11-273677 | (72) 発明者 | 渡辺 浩志 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 |
| (43) 公開日 | 平成11年10月8日 (1999. 10. 8) | (72) 発明者 | 能間 俊之 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 |
| 審査請求日 | 平成13年9月19日 (2001. 9. 19) | (74) 代理人 | 100095762 弁理士 松尾 智弘 |
| | | 審査官 | 高木 正博 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】メジアン径が3. 0～20. 0 μmであり、粒径1 μm以下の粒子の含有率が10体積%以下である組成式 $Li_a Co_b M_c Ni_{1-b-c} O_2$ [式中、MはY、Rh、Pd、Cd及びSnの中から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 \leq a \leq 1. 2$ 、 $0. 01 \leq b \leq 0. 4$ 、 $0. 01 \leq c \leq 0. 4$ 、 $0. 02 \leq b + c \leq 0. 5$ である。] で表される複合酸化物粉末を正極活物質とするリチウム二次電池。

【請求項2】メジアン径が6. 0～15. 0 μmであり、粒径1 μm以下の粒子の含有率が10体積%以下である組成式 $Li_a Co_b M_c Ni_{1-b-c} O_2$ [式中、MはY、Rh、Pd、Cd及びSnの中から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 \leq a \leq 1. 2$ 、 $0. 01 \leq b \leq 0. 4$ 、 $0. 01 \leq c \leq 0. 4$ 、 $0. 02 \leq b + c \leq$

0. 5である。] で表される複合酸化物粉末を正極活物質とするリチウム二次電池。

【請求項3】前記複合酸化物粉末は、BET法での比表面積が0. 15～2. 00 m² / gである請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極活物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要が無いため正極活物質を適宜選択することにより高電圧化及

び高容量化が可能であることから、電子機器のポータブル化、コードレス化の普及に伴い、それらの駆動電源として注目されている。

【0003】リチウム二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) が既に実用されており、これを使用することにより4V級の高い放電電圧を有する高エネルギー密度の電池が得られているが、コバルト酸リチウムの原材料たるコバルトが、資源的に稀少で、高価であることから、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) の代替使用が検討されている。

【0004】しかしながら、ニッケル酸リチウムには、コバルト酸リチウムに比べて結晶構造が不安定なために、充放電サイクルにおける容量低下が著しいという問題がある。

【0005】この問題を解決した正極活物質としては、ニッケル酸リチウム中のニッケル原子の一部をコバルト原子及びマンガン原子で置換して成る複合酸化物が報告されているが(特開平8-37007号公報参照)、コバルト酸リチウムの代替品として実用するには、充放電サイクルにおける結晶構造の安定性が未だ不十分である。

【0006】したがって、本発明は、充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。この目的は、以下に述べるように、特定の正極活物質を使用することにより達成される。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池(本発明電池)は、メジアン径が $3.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ であり、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率が10体積%以下である組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ [式中、MはY、Rh、Pd、Cd及びSnの中から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ である。]で表される複合酸化物粉末を正極活物質とする。なお、メジアン径とは、頻度曲線上の頻度50%における粒径であり、平均粒径の1種である。

【0008】本発明において上記の組成を有する複合酸化物粉末を使用することとしているのは、これらが、充放電サイクル時のリチウムイオンの吸蔵及び放出の繰返しに伴う結晶構造の劣化が小さいからである。

【0009】複合酸化物粉末のメジアン径が $3.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ に限定されるのは、メジアン径が $3.0 \mu\text{m}$ 未満の場合は、粉末の総表面積が大きくなり過ぎて電解液と反応し易くなり、その結果、電解液の分解生成物が正極活物質の粒子表面に堆積して、充放電サイクルにおける放電容量の急激な減少を招き、一方、メジアン径が $20.0 \mu\text{m}$ を超える場合は、粉末の総表面積が小さくなり過ぎて充放電時のリチウムイオンの吸蔵及び放出が小さな面積で行われるようになり、その結果、充放電サ

イクルにおける正極活物質の急激な劣化を招くからである。特に好ましい複合酸化物粉末は、メジアン径が $6.0 \sim 15.0 \mu\text{m}$ のものである。

【0010】複合酸化物粉末の粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率が10体積%以下に限定されるのは、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微細な粒子の含有率が10体積%を超える場合は、粉末の総表面積が大きくなり過ぎて電解液と反応し易くなり、その結果、電解液の分解生成物が複合酸化物の粒子表面に堆積して、充放電サイクルにおける放電容量の急激な減少を招くからである。

【0011】複合酸化物粉末としては、BET法での比表面積が $0.15 \sim 2.00 \text{m}^2/\text{g}$ のものが、充放電サイクル特性が特に良いリチウム二次電池を得ることができるので、好ましい。

【0012】本発明は、充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極活物質の改良に関する。それゆえ、負極材料、電解液などの電池を構成する他の部材については、従来リチウム二次電池用として実用され、或いは提案されている種々の材料を使用することができる。

【0013】負極材料としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属が例示される。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛(天然黒鉛及び人造黒鉛)、コークス、有機物焼成体等の炭素材料;リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、リチウム-錫合金、リチウム-タリウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-ビスマス合金等のリチウム合金;及び錫、チタン、鉄、モリブデン、ニオブ、バナジウム及び亜鉛を一種又は二種以上含む、金属酸化物及び金属硫化物が例示される。

【0014】電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、シトラヒドロフラン、2-メチル-1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等の有機溶媒に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等の電解質塩を $0.7 \sim 1.5$ モル/リットル溶かした溶液が例示される。

【0015】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】(実験1)

正極活物質の組成と充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0017】〔正極の作製〕

水酸化リチウム (LiOH) と、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) と、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) と、二酸化マンガン (MnO_2) とを乳鉢中にて種々の割合で混合し、酸素雰囲気下において、 750°C で20時間焼成して、16種の塊状の複合酸化物を得た。

【0018】上記の各複合酸化物を、ジェットミルを用

いて粉碎して、正極活物質としての複合酸化物粉末を作製した。複合酸化物中の各元素の原子比 ($\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$)、複合酸化物粉末のメジアン径 (μm)、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率 (体積%) 及び BET 法による比表面積 (m^2/g) を表1に示す。なお、メジアン径はレーザー回折法により求めた。また、BET法ではヘリウムを被吸着体として用いた。

【0019】

【表1】

| 電池 | 複合酸化物中の各元素の原子比 | | | | メジアン径 (μm) | 粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率 (体積%) | 比表面積 (m^2/g) | 充放電サイクル (回) |
|--------|----------------|------|------|------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------|
| | Li | Ni | Co | Mn | | | | |
| 参考電池A1 | 1.00 | 0.98 | 0.01 | 0.01 | 10.3 | 9.5 | 1.32 | 325 |
| 参考電池A2 | 1.00 | 0.79 | 0.01 | 0.20 | 10.5 | 9.2 | 1.51 | 332 |
| 参考電池A3 | 1.00 | 0.59 | 0.01 | 0.40 | 9.7 | 9.2 | 1.15 | 340 |
| 参考電池A4 | 1.00 | 0.50 | 0.10 | 0.40 | 10.0 | 9.3 | 1.12 | 329 |
| 参考電池A5 | 1.00 | 0.79 | 0.20 | 0.01 | 10.9 | 8.9 | 1.26 | 330 |
| 参考電池A6 | 1.00 | 0.60 | 0.20 | 0.20 | 10.3 | 9.0 | 0.98 | 329 |
| 参考電池A7 | 1.00 | 0.50 | 0.20 | 0.30 | 9.6 | 9.6 | 1.01 | 327 |
| 参考電池A8 | 1.00 | 0.59 | 0.40 | 0.01 | 10.2 | 8.9 | 1.22 | 325 |
| 参考電池A9 | 1.00 | 0.50 | 0.40 | 0.10 | 11.0 | 8.8 | 1.18 | 331 |
| 比較電池B1 | 1.00 | 0.50 | 0.45 | 0.05 | 9.2 | 9.2 | 1.54 | 159 |
| 比較電池B2 | 1.00 | 0.50 | 0.05 | 0.45 | 9.5 | 9.7 | 1.25 | 157 |
| 比較電池B3 | 1.00 | 0.45 | 0.15 | 0.40 | 10.1 | 9.6 | 0.86 | 160 |
| 比較電池B4 | 1.00 | 0.45 | 0.40 | 0.15 | 10.7 | 9.5 | 1.23 | 162 |
| 比較電池B5 | 1.00 | 0.90 | 0.00 | 0.10 | 9.8 | 9.4 | 0.94 | 103 |
| 比較電池B6 | 1.00 | 0.90 | 0.10 | 0.00 | 10.8 | 9.0 | 1.16 | 110 |
| 比較電池B7 | 1.00 | 1.00 | 0.00 | 0.00 | 9.8 | 8.9 | 1.04 | 57 |

【0020】上記の各複合酸化物粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを重量比90:6:4で混練して正極合剤とし、この正極合剤を $2\text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力で直径20mmの円板状に加圧成型した後、真空下において、 250°C で2時間加熱処理して、正極を作製した。

【0021】〔負極の作製〕

リチウム-アルミニウム合金の圧延板を直径20mmの円板状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0022】〔電解液の調製〕

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に LiPF_6 を溶かして、電解液を調製した。

【0023】〔電池の作製〕

上記の正極、負極及び電解液を用いて、扁平形のリチウム二次電池 (参考電池A1~A9及び比較電池B1~B7) を作製した。図1は、ここで作製したリチウム二次電池の断面図であり、同図に示すリチウム二次電池BAは、正極1、負極2、これらを離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7、絶縁パッキング8などからなる。正極1及び負極2は、電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正極缶4及び負極缶5が形成する電池缶内に収容されており、正

極1は正極集電体6を介して正極缶4に、負極2は負極集電体7を介して負極缶5に、それぞれ接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0024】〔充放電サイクル試験〕

各電池について、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.25Vまで充電した後、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で2.75Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、放電容量が1サイクル目の放電容量の90%を下回るまでの充放電サイクル (回) を求めた。結果を、先の表1に示す。

【0025】表1より、参考電池A1~A9は、比較電池B1~B7に比べて、充放電サイクル特性が格段に良いことが分かる。これは、参考電池A1~A9に使用した複合酸化物は、比較電池B1~B7に使用した複合酸化物に比べて、充放電サイクルにおける結晶構造の安定性が良いからである。

【0026】(実験2)

水酸化リチウムと水酸化ニッケルと水酸化コバルトと表2に示すM原料とを、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{M}$ (Mは、B、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In又はSn) の原子比

1. 0 : 0. 6 : 0. 3 : 0. 1 で乳鉢中にて混合し、酸素雰囲気下において、750° C で20時間焼成して、24種の塊状の複合酸化物を得た。

【0027】上記の各複合酸化物を、ジェットミルを用いて粉碎して、複合酸化物粉末を作製した。複合酸化物

粉末のメジアン径 (μm)、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率 (体積%) 及びBET法による比表面積 (m^2/g) を表2に示す。

【0028】

【表2】

| 電池 | 元素Mの原料 | メジアン径 (μm) | 粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率 (体積%) | 比表面積 (m^2/g) | 充放電サイクル (回) |
|----------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------|
| 参考電池A10 | H_2BO_3 | 10.2 | 9.7 | 1.55 | 330 |
| 参考電池A11 | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | 11.0 | 9.4 | 0.93 | 328 |
| 参考電池A12 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 9.8 | 8.9 | 1.26 | 342 |
| 参考電池A13 | SiO_2 | 9.7 | 9.6 | 1.07 | 312 |
| 参考電池A14 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 10.9 | 10.2 | 1.32 | 325 |
| 参考電池A15 | Sc_2O_3 | 10.5 | 10.7 | 1.23 | 308 |
| 参考電池A16 | $\text{Ti}(\text{OH})_4$ | 9.5 | 9.7 | 0.84 | 330 |
| 参考電池A17 | V_2O_5 | 10.1 | 10.1 | 1.01 | 331 |
| 参考電池A18 | Cr_2O_3 | 9.9 | 10.0 | 0.93 | 310 |
| 参考電池A19 | FeOOH | 10.7 | 9.7 | 1.15 | 339 |
| 参考電池A20 | $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 10.4 | 11.2 | 0.96 | 328 |
| 参考電池A21 | ZnO | 11.0 | 10.7 | 1.24 | 330 |
| 参考電池A22 | Ga_2O_3 | 9.5 | 10.4 | 1.27 | 329 |
| 参考電池A23 | GeO_2 | 10.4 | 9.7 | 1.38 | 305 |
| 本発明電池A24 | Y_2O_3 | 10.3 | 8.8 | 0.75 | 301 |
| 参考電池A25 | Nb_2O_5 | 9.7 | 10.2 | 1.54 | 309 |
| 参考電池A26 | MoO_3 | 10.0 | 10.3 | 1.33 | 302 |
| 参考電池A27 | RuO_2 | 10.1 | 10.9 | 0.84 | 304 |
| 本発明電池A28 | Rh_2O_3 | 9.9 | 10.7 | 1.45 | 305 |
| 本発明電池A29 | PdO | 9.7 | 9.7 | 1.22 | 310 |
| 参考電池A30 | Ag_2O | 11.0 | 10.4 | 0.74 | 301 |
| 本発明電池A31 | $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | 10.7 | 9.9 | 1.63 | 302 |
| 参考電池A32 | In_2O_3 | 10.4 | 10.0 | 1.31 | 301 |
| 本発明電池A33 | SnO | 9.7 | 9.6 | 1.77 | 304 |

【0029】上記の各複合酸化物粉末を正極活物質として使用したこと以外は実験1と同様に、リチウム二次電池 (参考電池A10~A23, A25~A27, A30, A32; 本発明電池A24, A28, A29, A31, A33) を作製し、各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行った。結果を先の表2に示す。

【0030】表2より、本発明電池A24, A28, A29, A31, A33の充放電サイクル特性が良いことが分かる。

【0031】(実験3)

水酸化リチウムと水酸化ニッケルと水酸化コバルトと二

酸化マンガンとを、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ の原子比 1. 0 : 0. 6 : 0. 3 : 0. 1 で乳鉢中にて混合し、酸素雰囲気下において、750° C で20時間焼成して、組成式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ で表される塊状の複合酸化物を得た。

【0032】上記の複合酸化物を、ジェットミルにより種々の条件で粉碎し、9種の複合酸化物粉末を作製した。各複合酸化物粉末のメジアン径、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率 (体積%) 及び比表面積 (m^2/g) を表3に示す。

【0033】

【表3】

| 電池 | メジアン径 (μm) | 粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の 粒子の含有率(体 積%) | 比表面積 (m^2/g) | 充放電サ イクル (回) |
|---------|----------------------------|--|-----------------------------------|--------------------|
| 参考電池A34 | 3.0 | 10.0 | 1.99 | 301 |
| 参考電池A35 | 6.0 | 10.0 | 1.72 | 329 |
| 参考電池A36 | 12.5 | 8.2 | 1.55 | 332 |
| 参考電池A37 | 15.0 | 5.5 | 1.34 | 335 |
| 参考電池A38 | 20.0 | 2.1 | 1.27 | 302 |
| 比較電池B8 | 2.2 | 10.0 | 1.97 | 195 |
| 比較電池B9 | 21.4 | 0.5 | 0.74 | 182 |
| 比較電池B10 | 12.6 | 10.5 | 1.18 | 173 |
| 比較電池B11 | 10.5 | 12.0 | 1.24 | 165 |

【0034】上記の各複合酸化物粉末を正極活物質として使用したこと以外は実験1と同様にして、リチウム二次電池（参考電池A34～A38及び比較電池B8～B11）を作製し、各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行った。結果を先の表3に示す。

【0035】表3より、メジアン径が $3.0\sim 20.0\mu\text{m}$ であり、且つ粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率が10体積%以下である参考電池A34～A38は、メジアン径又は粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率が本発明で規制するそれぞれの範囲を外れる比較電池B8～B11に比べて、充放電サイクル特性が良いことが分かる。また、同表において、参考電池A34～A38の中でも、参考電池A35～A37の充放電サイクル特性が特に良いことから、メジアン径が $6.0\sim 15.0\mu\text{m}$ の複合酸化物を使用することが好ましいことが分かる。

【0036】（実験4）

水酸化リチウムと水酸化ニッケルと水酸化コバルトと二酸化マンガンを、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ の原子比 $1.0:0.6:0.3:0.1$ で乳鉢中にて混合し、酸素雰囲気下において、 750°C で20時間焼成して、組成式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ で表される塊状の複合酸化物を得た。この際、使用する各原料の粒径を種々変えて細孔や形状を調節することにより、メジアン径又は比表面積が異なる18種の塊状の複合酸化物を得た。

【0037】上記の各複合酸化物を、ジェットミルにより粉碎して、複合酸化物粉末を作製した。各複合酸化物粉末のメジアン径、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率（体積%）及びBET法での比表面積を表4に示す。

【0038】

【表4】

| 電池 | メジアン径 (μm) | 粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の 粒子の含有率(体 積%) | 比表面積 (m^2/g) | 充放電サ イクル (回) |
|---------|----------------------------|--|-----------------------------------|--------------------|
| 参考電池A39 | 3.0 | 9.9 | 2.00 | 301 |
| 参考電池A40 | 3.0 | 10.0 | 2.12 | 275 |
| 参考電池A41 | 6.0 | 3.2 | 0.12 | 304 |
| 参考電池A42 | 6.0 | 9.8 | 0.15 | 325 |
| 参考電池A35 | 6.0 | 10.0 | 1.72 | 329 |
| 参考電池A43 | 6.0 | 9.7 | 2.00 | 325 |
| 参考電池A44 | 6.0 | 9.9 | 2.05 | 300 |
| 参考電池A45 | 12.5 | 3.9 | 0.13 | 297 |
| 参考電池A46 | 12.5 | 4.2 | 0.15 | 330 |
| 参考電池A36 | 12.5 | 8.2 | 1.55 | 332 |
| 参考電池A47 | 12.5 | 8.9 | 2.00 | 323 |
| 参考電池A48 | 12.5 | 9.2 | 2.09 | 302 |
| 参考電池A49 | 15.0 | 3.1 | 0.13 | 296 |
| 参考電池A50 | 15.0 | 4.5 | 0.15 | 342 |
| 参考電池A37 | 15.0 | 5.5 | 1.34 | 335 |
| 参考電池A51 | 15.0 | 9.5 | 2.00 | 325 |
| 参考電池A52 | 15.0 | 9.7 | 2.05 | 299 |
| 参考電池A53 | 20.0 | 0.5 | 0.13 | 270 |
| 参考電池A54 | 20.0 | 0.8 | 0.15 | 298 |
| 参考電池A38 | 20.0 | 2.1 | 1.27 | 302 |
| 参考電池A55 | 20.0 | 3.2 | 2.00 | 305 |
| 参考電池A56 | 20.0 | 4.3 | 2.09 | 267 |

【0039】上記の各複合酸化物粉末を正極活物質として使用したこと以外は実験1と同様にして、リチウム二次電池（参考電池A39～A56）を作製し、各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行った。結果を先の表4に示す。なお、表4には、参考電池A35～A38についての結果も表3より転記して示してある。

【0040】表4において、参考電池A39と参考電池A40、参考電池A35、A42、A43と参考電池A41、A44の比較、参考電池A36、A46、A47と参考電池A45、A48の比較、参考電池A37、A50、A51と参考電池A49、A52の比較、及び、参考電池A38、A54、A55と参考電池A53、A56の比較から、BET法での比表面積が $0.15 \sim 2.00 \text{ m}^2/\text{g}$ の複合酸化物粉末を使用した場合に充放電サイクル特性が特に良いリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0041】

【発明の効果】充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池が提供される。

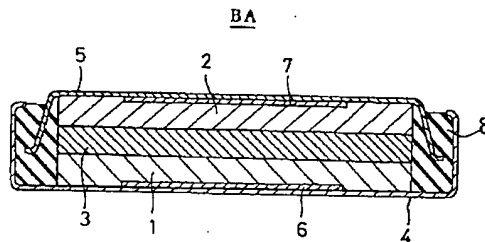
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製したリチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- BA リチウム二次電池
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 絶縁パッキング

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
三洋電機株式会社内

(56)参考文献 特開 平9-231963 (JP, A)
特開 平9-147863 (JP, A)
国際公開98/006670 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)
H01M 4/00 - 4/62

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP Patent No. 3524762

[Claim 1]

A lithium secondary battery including a positive electrode active material, said positive electrode active material comprising a composite oxide powder represented by a composition formula $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (where M is at least one element selected from the group consisting of Y, Rh, Pd, Cd and Sn, $0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$, and $0.02 \leq b+c \leq 0.5$), wherein

a median diameter is in the range from 3.0 to 20.0 μm , and

the content of particles having a grain size of 1 μm or less is 10% by volume or less.

[Claim 2]

A lithium secondary battery including a positive electrode active material, said positive electrode active material comprising a composite oxide powder represented by a composition formula $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (where M is at least one element selected from the group consisting of Y, Rh, Pd, Cd and Sn, $0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$, and $0.02 \leq b+c \leq 0.5$), wherein

a median diameter is in the range from 6.0 to 15.0 μm , and

the content of particles having a grain size of 1 μm or less is 10% by volume or less.

[Claim 3]

A lithium secondary battery set forth in claim 1 or 2, wherein said composite oxide powder has a specific surface area in the range from 0.15 to 2.00 m^2/g by a BET method.

THIS PAGE BLANK (USPTO)